



REÇU 29 SEP. 2004

OMPI PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSFÉRÉ
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 17.06.2003 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0350292 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: 17.06.2003	CABINET PLASSERAUD FLEURANCE Raphaël 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09 France
Vos références pour ce dossier: R03077	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
PROCÉDE DE PRÉPARATION D'HALOGENOALKYLCHLOROSILANE			
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom		RHODIA CHIMIE	
Rue		26 Quai Alphonse Le Gallo	
Code postal et ville		92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Société anonyme	
5A MANDATAIRE			
Nom		CABINET PLASSERAUD	
Qualité		Cabinet CPI, Pouvoir général: 10460	
Affaire suivie par		FLEURANCE Raphaël	
Rue		84 rue d'Amsterdam	
Code postal et ville		75440 PARIS CEDEX 09	
N° de téléphone		04 37 91 62 70	
N° de télécopie		04 37 91 62 79	
Courrier électronique		fleurance@plass.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	20 D 14, R 5, AB 1
Pouvoir général			
7 MODE DE PAIEMENT			
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant	
Numéro du compte client		3200	
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Etablissement immédiat			

9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	2.00	30.00
Total à acquitter	EURO			350.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Cabinet Plasseraud, R.Fleurance

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

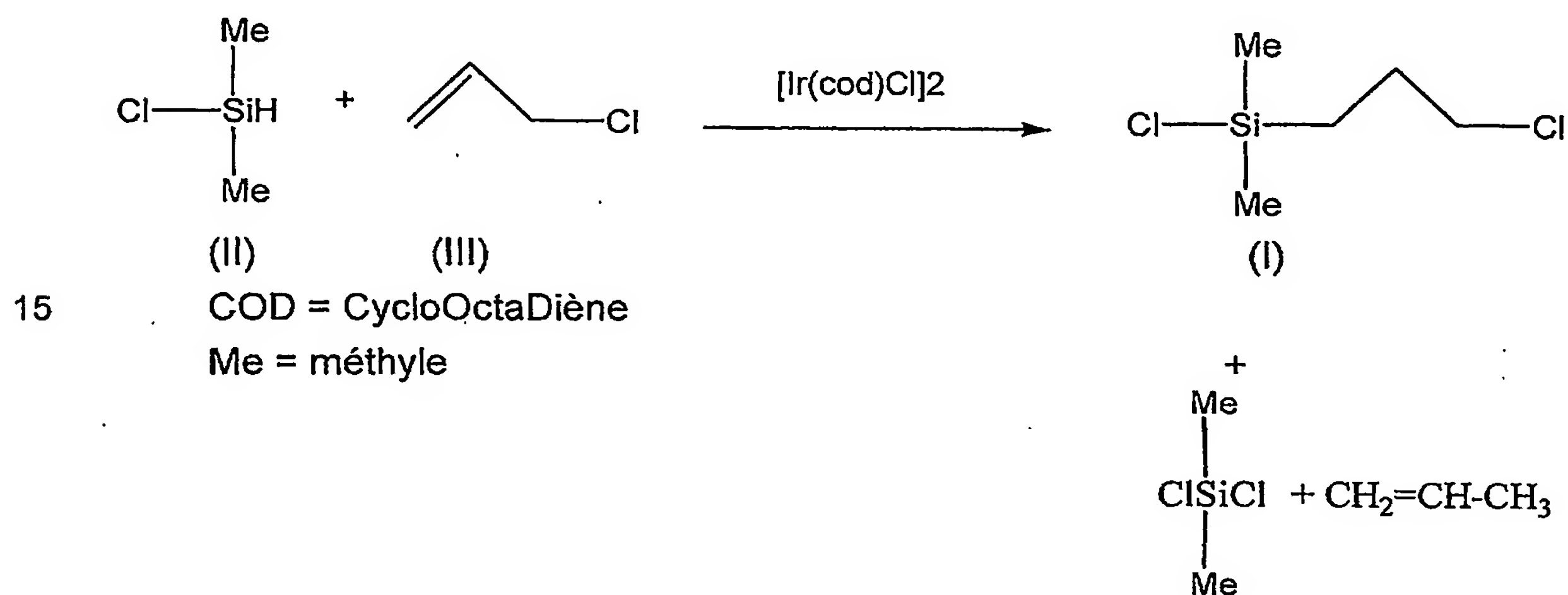
CABINET PLASSERAUD (Mandataire 1)

PROCEDE DE PREPARATION D'HALOGENOALKYLDIALKYLCHLOROSILANE

La présente invention concerne un procédé de préparation
5 d'halogénoalkyldialkylhalogénosilane.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de
préparation de 3-halopropyldiméthylchlorosilane, par hydrosilylation du
diméthylhydrogénosilane au moyen de chlorure d'allyle et d'un catalyseur à
base d'un métal de la mine du platine, en particulier l'iridium, et récupération
10 éventuelle dudit métal.

La réaction en cause dans cet exemple est la suivante :



Dans ce type de réaction, les quantités de métal de la mine de platine
20 engagées sont souvent élevées dans le but d'obtenir un rendement satisfaisant.
Dans ces conditions, pour que le procédé reste économiquement intéressant, il
est nécessaire de récupérer le métal de la mine du platine pour pouvoir le
réutiliser comme catalyseur.

Une autre voie d'amélioration de l'économie du procédé serait d'optimiser
25 l'activité du catalyseur. Pour ce faire de faire en sorte que soit accru le taux de
transformation (TT) de l'hydrogénosilane (II) ou que, pour un TT donné, la
sélectivité (S) du catalyseur soit significativement augmentée.

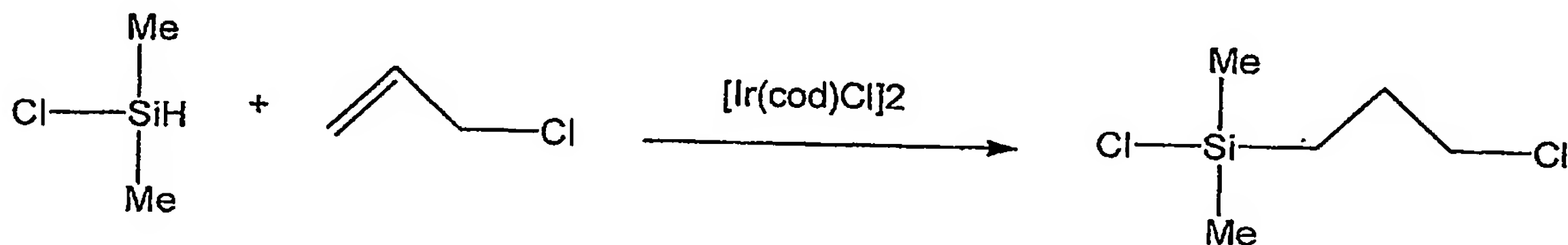
Dans le présent exposé, le taux de transformation (TT) et la sélectivité (S)
30 répondent aux définitions suivantes :

$$TT = \frac{\text{nombre de moles de motifs SiH consommées}}{\text{nombre de moles de motifs SiH ou de (II) introduites}}$$

$$S = \frac{\text{nombre de moles de (I)}}{\text{nombre de moles de motifs SiH ou de (II) introduites}}$$

L'hydrosilylation du chlorure d'allyle par le diméthylhydrogénosilane catalysée par un catalyseur à base d'Iridium est décrite dans les documents brevets suivants : JP-B-2938731 & JP-A-7126271. Les catalyseurs décrits dans ces documents brevets sont du type $[\text{Ir}(\text{diène})\text{Cl}]_2$ et permettent d'accéder à des taux de transformation complets ($TT=100\%$) du diméthylhydrogénosilane avec une bonne sélectivité de la réaction (bon rendement RT en 3-chloropropyldiméthylchlorosilane). Cependant, ces performances sont atteintes au prix de quantités très importantes de catalyseur.

L' EP-A-1 156 052 (= US-B-6 359 161) ainsi que le DE-A-10053037 (US-A-2002/0052520) divulguent :



en présence de COD libre pour augmenter le rendement :

- EP-A-1 156 052 : $4 \cdot 10^{-3}$ mole de COD libre pour $1 \cdot 10^{-4}$ mole de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$: soit un ratio 40
- versus DE-A-10053037 : $9,2 \cdot 10^{-4}$ mole de COD libre pour $4,5 \cdot 10^{-6}$ mole de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$: soit un ratio de 204.

Le BE-B-785343 (US-B-3 798 252) décrit l'hydrosilylation de chlorure d'allyle par du trichlorohydrogénosilane, en présence d'acide chloroplatinique en solution dans de la cyclohexanone (élimination d'eau dans cette solution à l'aide de Na_2SO_4). La cétone est combinée au platine afin d'améliorer la sélectivité de la réaction.

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer un moyen permettant d'optimiser l'activité du catalyseur à base d'iridium par rapport à ce qui est enseigné dans l'art antérieur [notamment EP-A-1 156 052 (= US-B-6 359 161) ainsi que DE-A-10053037 [US-A-2002/0052520].

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylhalogénosilane du type ci-dessus, qui soit performant, économique et facile à mettre en oeuvre.

- 5 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne, en premier lieu, un procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylhalogénosilane de formule (I) :



- 10 par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

- un silane de formule (II) :



- et un halogénure d'alcène de formule (III) :



- 15 en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I ou III, formules (I), (II), (III) dans lesquelles :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode,
- 20 - les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et
- s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

- 25 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute dans le milieu réactionnel au moins un auxiliaire à l'état libre ou supporté sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- 30 > (i) les cétones,
- > (ii) les éthers,
- > (iii) les quinones,
- > (iv) les anhydrides,
- > (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non
- 35 conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8

insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

➤ (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI
5 tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

Conformément à la présente invention, on entend notamment par "mélanges (vi)" de composés auxiliaires :

- 10 ○ (vi.1). tout mélange de composés (i) et/ou (ii) et/ou (iii) et/ou (iv) et/ou (v),
- (vi.2). tout composé dont la molécule comprend au moins deux fonctions chimiques différentes et sélectionnées dans le groupe comprenant les fonctions : cétone, éther, anhydride, quinone, C=C, et C≡
- 15 C, caractéristiques des composés (i) à (v),
- (vi.3) tout mélange de composés (vi.2),
- (vi.4) ainsi que tout mélange à base d'au moins un composé (i) à (v) et d'au moins un composé (vi.2).

20 Selon un mode préféré, on utilise un catalyseur à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$ où les symboles L et X ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes).

25

Suivant un mode plus préféré, le catalyseur répond à la formule (IV) :



dans laquelle :

- 30 - le symbole R^4 représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas $x = 2$, soit un ligand bidentate $(\text{L})_2$ et dans ce cas $x = 1$, et
- le symbole R^5 représente, soit Hal tel que défini supra, et dans ce cas $y = 2$, soit un ligand de type LX et dans ce cas $y = 1$.

35 Conviennent bien des catalyseurs répondant à la définition plus préférée précitée dans laquelle :

- R^4 est un ligand comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être

- conjuguées ou non conjuguées, ledit ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et
- 5 - R^5 , outre Hal, peut représenter aussi un ligand LX comme notamment un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé.

10 Suivant un mode encore plus préféré, le catalyseur répond à la formule (IV) où le symbole R^5 du catalyseur représente Hal et $y = 2$.

Les ligands R^4 du catalyseur (IV) préféré peuvent être identiques ou différents des CHI (v) de l'auxiliaire.

15 Le catalyseur à base d'iridium peut être supporté comme cela est décrit par exemple dans l'US-B-6 177 585 et le GB-A-1526324

20 Le système catalytique utilisé conformément au procédé selon l'invention, permet de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire à l'obtention d'un taux de transformation TT complet du silane de formule (II) : $\text{Hal}---(\text{R}^2\text{R}^3)\text{Si-H}$ et/ou d'augmenter la sélectivité S pour un TT donné et fixe.

Ce système catalytique est avantageusement constitué :

- ❖ d'un catalyseur organométallique à base d'iridium de degré d'oxydation I ou III,
- 25 ❖ d'un ou plusieurs auxiliaires introduits chacun en quantité minimale de 20% molaire par rapport au métal.

30 Ce ou ces auxiliaires peuvent être utilisés sous forme liquide ou solide. Dès lors qu'ils sont liquides, ils peuvent être introduits en quantité telle dans le milieu réactionnel qu'ils jouent, en plus d'un rôle de promoteur d'hydrosilylation, un rôle de solvant de la réaction.

Le fait de pouvoir être mis en oeuvre sous forme liquide est un avantage opérationnel très fort pour le procédé de l'invention.

35 L'éventuelle fonction de solvant de l'auxiliaire peut également permettre, en particulier lorsqu'il s'agit d'un solvant lourd (à savoir un solvant ayant un point d'ébullition sous la pression atmosphérique qui est supérieur à celui du composé de formule (I), comme par exemple un polyéther), d'améliorer la stabilité du milieu

réactionnel et donc la sécurité du procédé. En outre, cela offre des possibilités de récupération aisée du catalyseur et donc de recyclage de ce dernier.

5 Lorsque l'auxiliaire est à l'état libre, il peut être introduit dans le milieu réactionnel selon un rapport molaire, par rapport à l'iridium métal, d'au moins 0,2, de préférence d'au moins 1. Selon la nature des ligands, on peut choisir plus préférentiellement un rapport molaire supérieur à 10 et même supérieur à 100.

10 Dans le cas où l'auxiliaire comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe des CHI (v) pris en eux-mêmes ou en mélanges entre eux, la concentration en catalyseur (de préférence IV) est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à $400 \cdot 10^{-6}$, de préférence à $200 \cdot 10^{-6}$, et, plus préférentiellement encore à $50 \cdot 10^{-6}$.

15 Comme exemples de cétones (i) convenables, on peut se référer à celles définies dans l'US-B-3 798 252 et dans les PL-A-176036, PL-A-174810, PL-A-145670 et JP-A-75024947.

Comme exemples d'éthers (ii) convenables, on peut se référer à ceux définis dans l'US-B-4 820 674 et dans le JP-A-52093718.

20

Avantageusement, l'auxiliaire est sélectionné dans le groupe comprenant notamment :

25 cyclohexanone, 2-cyclohexen-1-one, isophorone, 2-benzylidenecyclohexanone, 3-Methylene-2-norbornanone, 4-hexen-3-one, 2-allylcyclohexanone, 2-Oxo-1-cyclohexaneproprionitrile, 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, monoglyme, éthylène-glycoldivinyléther, éther éthylique, benzoquinone, phényl-benzoquinone, anhydride maléïque, anhydride succinique allylé, 3-benzylidène-2,4-pentadione, phénothiazine, (méthylvinyl)cyclotétrasiloxane (D4 vinylé), 4-phényl-3-butyn-2-one, butadiène-1,3, hexadiène-1,5, cyclohexadiène-1,3, cyclooctadiène-1,5
30 (COD), cyclododécatriène-1,5,9, divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS), norbornadiène et leurs mélanges.

35 Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, l'auxiliaire est un mélange (vi) comportant au moins un CHI (v) –de préférence le COD- et au moins une cétone (i) –de préférence la cyclohexanone- et/ou au moins un éther (ii) et/ou au moins une quinone (iii).

Dans ce mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, la concentration en catalyseur –de préférence de formule (IV)- est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à 100.10^{-6} , de préférence à 60.10^{-6} , et, plus préférentiellement encore est
5 compris entre 40.10^{-6} et 1.10^{-6} .

Suivant une modalité opératoire propre à ce mode préféré de mise en œuvre, les composants du mélange (vi) : CHI / (i) et/ou (ii) et/ou (iii) sont présents dans le milieu réactionnel lorsque la réaction démarre.

10

Comme exemples de complexes de l'iridium de formule (IV) qui conviennent spécialement bien, on citera ceux correspondant au mode encore plus préféré, dans la formule desquels : le symbole R^4 est un ligand choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,5, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5 (COD), le
15 cyclododécatriène-1,5,9, le divinyltétraméthyl-siloxane et le norbornadiène.

A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium (IV) qui conviennent encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

20

di- μ -chlorobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium.

25

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue.

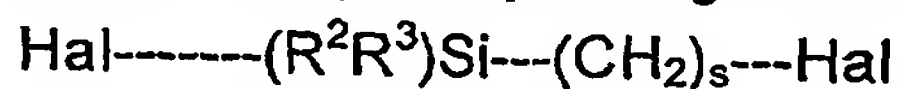
30

Ces trois modes de fonctionnement conviennent notamment lorsque le catalyseur –de préférence IV- est utilisé en milieu liquide homogène, selon une disposition préférentielle de l'invention et comme cela est décrit dans JP-B-2 938 731 et EP-A-1 156 052.

35

Préférentiellement le produit de formule (I) est le 3-chloropropyl-diméthylchlorosilane, le produit de formule (II) est le diméthylhydrogénoclorosilane et le produit de formule (III) est le chlorure d'allyle.

5 Selon un autre de ses aspects l'invention concerne, un système catalytique pour la préparation d'un halogénoalkyldialkyl-halogénosilane de formule (I) :



par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

10 ■ un silane de formule (II) :



- et un halogénure d'alcène de formule (III) :



formules dans lesquelles :

- 15 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode,
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et
- 20 - s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

caractérisé en ce que qu'il comprend :

-1- un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$ où les symboles L et X ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes), ce catalyseur répondant de préférence à la formule :



dans laquelle :

- le symbole R^4 représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas $x = 2$, soit un ligand bidentate $(L)_2$ et dans ce cas $x = 1$, et
- le symbole R^5 représente, soit Hal, Hal représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et dans ce cas $y = 2$, soit un ligand de type LX et dans ce cas $y = 1$

-2- et au moins un auxiliaire, à l'état libre ou supporté, sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- 5 > (i) les cétones,
- > (ii) les éthers,
- > (iii) les quinones,
- > (iv) les anhydrides,
- 10 > (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $C\equiv C$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- 15 > (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

20

EXEMPLES

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée. Ils ont pour objet l'évaluation de systèmes catalytiques :

[di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium + auxiliaire(s) d'hydrosilylation] dans la réaction d'hydrosilylation du chlorure d'allyle par le diméthylhydrogéo-chlorosilane.

30 Les essais sont réalisés dans des réacteurs parallèles.

Chaque réacteur est muni d'un agitateur magnétique, d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre. Le fluide caloporteur est porté à une température de -35°C , ce qui permet d'obtenir un bilan matière toujours supérieur à 95% massique.

35 L'effet des auxiliaires d'hydrosilylation est comparé à une réaction témoin où seul le di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiène)diiridium a été utilisé. Pour cet essai témoin, une quantité volontairement faible en catalyseur a été introduite afin d'obtenir un taux de conversion des fonctions SiH de l'ordre de 50%.

Le diméthylhydrogénosilane, de pureté 99% en poids, est ajouté par coulée sur un pied chauffé à 35°C et constitué du chlorure d'allyle (1.05 éq. Mol / silane) ainsi que du système catalytique

[di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium + auxiliaire(s) d'hydrosilylation]. Le silane est coulé par l'intermédiaire d'un pousse seringue à un débit de 1.3 ml/minute. La température du milieu réactionnel n'est pas réglée.

L'analyse du milieu réactionnel est réalisée par chromatographie phase gaz étalonnée au n-tetradécane.

10 I : Auxiliaires d'hydrosilylation utilisés seuls :

1.1- Effet des cétones (i) :

15

TABLEAU I

Exemple	Cétone	Rapport molaire cétone / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe ₂ SiH	TT(%)	S (%)
1	Aucune	0	235	94	76
2	cyclohexanone	100	235	80	91
3	aucune	0	130	50	82
4	2-Cyclohexen-1-one	91	133	44	91
5	2-allylcyclohexanone	100	133	41	92
6	2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone	137	132	51	90
7	3-benzylidene-2,4-pentadione	1.2	131	59	81
8	3-benzylidene-2,4-pentadione	115	134	42	92

1.2- effet des éthers (ii) :

TABLEAU II

Exemple	éthers	Rapport molaire éther / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe_2SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucune	0	130	50	82
9	monoglyme	109	131	60	81
10	monoglyme	260	136	45	86
11	Ether éthylique	740	134	60	89

5

1.3 - effet des quinones (iii):

TABLEAU III

Exemple	quinones	Rapport molaire quinone / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe_2SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucune	0	130	50	82
12	Benzoquinone	93	141	40	94
13	phényl benzoquinone	1.1	137	51	84

10

1.4 - effet des anhydrides (iv) :

TABLEAU IV

Exemple	anhydrides	Rapport molaire anhydride / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe_2SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucune	0	130	50	82
14	anhydride succinique allylé	103	133	47	87
15	Anhydride maléique	1.7	131	43	84

15



1.5 - effet des auxiliaires CHI (v) ::

TABLEAU V

Exemple	CHI (v)	Rapport molaire R ⁴ / Ir	Rapport molaire Ir x 10 ⁻⁶ / ClMe ₂ SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucun	0	130	50	82
16	D4 vinylé	104	135	48	86
17	phénothiazine	1.1	132	55	83

5

II : Association d'auxiliaires d'hydrosilylation :

II.1- association de cyclohexanone et de 1,5-cyclooctadiène (1,5-COD) :

10

TABLEAU VI

Exemple	Ir x 10 ⁻⁶ / ClMe ₂ SiH	TT(%)	S(%)	Rapport molaire Cyclohexanone/Ir	Rapport molaire 1,5-COD / Ir
18	51	21	70	-	-
19	49	15	82	189	-
20 ⁽¹⁾	50	29	85	-	135
21	51	94	96	170	110

(1) une conversion complète des fonctions SiH peut être obtenue en présence de 1,5-COD libre seulement si une concentration plus importante en [IrCODCl]₂ est introduite dans le milieu.

2.2- association de l'éther éthylique et de 1,5-cyclooctadiène (1,5-COD) :

TABLEAU VII

Exemple	Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe ₂ SiH	TT(%)	S(%)	Rapport molaire éther éthylique/Ir	Rapport molaire 1,5-COD / Ir
18	51	21	70	-	-
20 ⁽¹⁾	50	29	85	-	135
22	51	100	98	100	148

5

(1) une conversion complète des fonctions SiH peut être obtenue en présence de 1,5-COD libre seulement si une concentration plus importante en [IrCODCl]₂ est introduite dans le milieu.

10

2.3- association de la benzoquinone et de 1,5-cyclooctadiène (1,5-COD) :

TABLEAU VIII

Exemple	Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe ₂ SiH	TT(%)	S(%)	Rapport molaire benzoquinone/Ir	Rapport molaire 1,5-COD / Ir
18	51	21	70	-	-
20 ⁽¹⁾	50	29	85	-	135
23	50	100	97	51	110

15

(1) une conversion complète des fonctions SiH peut être obtenue en présence de 1,5-COD libre seulement si une concentration plus importante en [IrCODCl]₂ est introduite dans le milieu.

III : exemple 2.4 : reproduction de l'exemple 2.1 avec régulation de la température :

- 5 Dans un tétacol de 500 ml, en verre, équipé d'un mobile d'agitation, surmonté d'un réfrigérant, on charge 92.48 g de chlorure d'allyle (1.194 mole), 0,011 g de catalyseur $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ où COD = 1,5-cyclooctadiène ($2.829 \cdot 10^{-5}$ moles) ainsi que le COD (0.611 g, 5.648 mmoles) et la cyclohexanone (1.067 g, 10.9 mmoles). On agite pour dissoudre complètement le système catalytique.
- 10
- 15 Le diméthylhydrogénosilane, de pureté 99% en poids est introduit par une pompe péristaltique dans le milieu réactionnel. On en introduit 107.15 g (1.117 moles) en 2 heures 30 minutes. Le débit d'introduction est ajusté pour maintenir la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°C, en tenant compte de la forte exothermie de la réaction. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 20 minutes après la fin de l'introduction du diméthylhydrogénosilane.
- 20 A la fin du temps de maintien, un échantillon est prélevé pour analyse. Les résultats sont les suivants :
- TT du diméthylhydrogénosilane = 99,8%,
S en chloropropyldiméthylchloro-silane = 98,3% (par analyse par chromatographie en phase gaz).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylhalogénosilane de
5 formule (I) :



par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

- un silane de formule (II) :



- 10 ▪ et un halogénure d'alcène de formule (III) :



- en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I ou III,

formules (I), (II), (III) dans lesquelles :

- 15 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode,
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et

- 20 - s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute dans le milieu réactionnel au moins un auxiliaire à l'état libre ou supporté sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- 25 > (i) les cétones,
- > (ii) les éthers,
- > (iii) les quinones,
- > (iv) les anhydrides,
- > (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8
- 30

insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

➤ (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI
5 tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel
10 chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$ où les symboles L et X ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes).

15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur répond à la formule :



dans laquelle :

- le symbole R^4 représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas $x = 2$,
20 soit un ligand bidentate $(\text{L})_2$ et dans ce cas $x = 1$, et
- le symbole R^5 représente, soit Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et dans ce cas $y = 2$, soit un ligand de type LX et dans ce cas $y = 1$.

25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans la formule (IV):

- R^4 est un ligand comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit
30 ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et
- R^5 , outre Hal, peut représenter aussi un ligand LX comme
35 notamment un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'auxiliaire est introduit dans le milieu réactionnel à l'état libre et selon un rapport molaire, par rapport à l'iridium métal, d'au moins 0,2, de préférence d'au moins 1 et plus
5 préférentiellement d'au moins 100.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé :

- en ce que l'auxiliaire comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe des CHI (v) pris en eux-mêmes ou en mélanges entre eux,
- 10 ➤ et en ce que la concentration en catalyseur (de préférence IV) est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à $400 \cdot 10^{-6}$, de préférence à $200 \cdot 10^{-6}$, et, plus préférentiellement encore à $50 \cdot 10^{-6}$.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'auxiliaire est sélectionné dans le groupe comprenant :

cyclohexanone, 2-cyclohexen-1-one, isophorone, 2-benzylidenecyclohexanone, 3-Methylene-2-norbornanone, 4-hexen-3-one, 2-allylcyclohexanone, 2-Oxo-1-cyclohexanepropionitrile, 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, monoglyme, éthy-
20 lène-glycoldivinyléther, éther éthylique, benzoquinone, phényl-benzoquinone, anhydride maléïque, anhydride succinique allylé, 3-benzylidène-2,4-pentadione, phénothiazine, (méthylvinyl)cyclotétrasiloxane (D4 vinylé), 4-phényl-3-butyn-2-one, butadiène-1,3, hexadiène-1,5, cyclohexadiène-1,3, cyclooctadiène-1,5 (COD), cyclododécatriène-1,5,9, divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS), norborna-
25 diène et leurs mélanges.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'auxiliaire est un mélange (vi) comportant au moins un CHI (v) –de préférence la COD- et au moins une cétone (i) –de préférence la cyclohexanone-
30 et/ou au moins un éther (ii) et/ou au moins une quinone (iii).

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la concentration en catalyseur –de préférence de formule (IV)- est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à $100 \cdot 10^{-6}$, de préférence à $60 \cdot 10^{-6}$, et, plus préférentiellement encore est
5 compris entre $40 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-6}$.

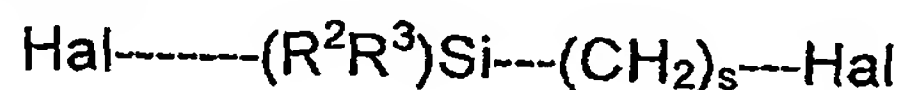
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les composants du mélange (vi) : CHI / (i) et/ou (ii) et/ou (iii) sont présents dans le milieu réactionnel lorsque la réaction démarre.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le produit de formule (I) est le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane, le produit de formule (II) est le diméthylhydro-génosilane et le produit de formule (III) est le chlorure d'allyle.

15

12. Système catalytique pour la préparation d'un halogénoalkyldialkyl-halogénosilane de formule (I) :



par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

20

- un silane de formule (II) :



- et un halogénure d'alcène de formule (III) :



formules dans lesquelles :

- 25 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode,
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et
- 30 - s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

caractérisé en ce que qu'il comprend :

-1- un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$ où les symboles L et X ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes), ce catalyseur répondant de préférence à la formule :



dans laquelle :

- le symbole R^4 représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas $x = 2$, soit un ligand bidentate $(\text{L})_2$ et dans ce cas $x = 1$, et
- le symbole R^5 représente, soit Hal Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et dans ce cas $y = 2$, soit un ligand de type LX et dans ce cas $y = 1$

-2- et au moins un auxiliaire, à l'état libre ou supporté, sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- (i) les cétones,
- (ii) les éthers,
- (iii) les quinones,
- (iv) les anhydrides,
- (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03077	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 50222	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE PREPARATION D'HALOGENOALKYLDIALKYLCHLOROSILANE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Raphaël FLEURANCE CABINET PLASSERAUD 65/67 rue de la Victoire 75440 PARIS CEDEX 9 FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GALLAND	
Prénoms		Jean-Christophe	
Adresse	Rue	145 Cours du Docteur Long	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GUENNOUNI	
Prénoms		Nathalie	
Adresse	Rue	La Clairière	
	Code postal et ville	69540	IRIGNY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 17 mars 2004 Raphaël FLEURANCE CPI 02-0406			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.